Über die innere Energie der Kohlensäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

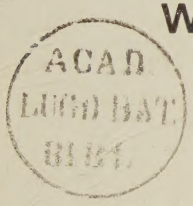
der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Walter Schütt

aus **Krakow.**



Rostock

Buchdruckerei von Eichemeyer & Fett, G. m. b. H.

1908.

Referent: Professor Dr. Weber.

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551526_0052

Einleitung.

Ein prinzipielles Problem ist die Aufstellung einer Zustandsgleichung. Eine Zustandsgleichung stellt eine Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur dar, hat demnach die Form $f(p, \vartheta, v) = O$.

Für ideale Gase ist der Zustand einer Substanz durch das Boyle-Mariotte-Gay-Lussacsche Gesetz.

$$pv = R\vartheta \qquad (1)$$

bestimmt, worin p der Druck, v das Volumen, R die Gaskonstante und ϑ die absolute Temperatur ist. Nachdem nun ferner experimentell gefunden war, daß alle Substanzen einen kontinuierlichen Übergang vom gasförmigen zum flüssigen Zustande zeigen, gehen die Bestrebungen dahin, diese soeben für ideale Gase angeführte Gleichung so zu erweitern, daß sie für alle Substanzen Gültigkeit besitzt und den kontinuierlichen Übergang von Flüssigkeit zum Gas anzeigt.

Bekanntlich ist der erste, der eine derartige Veränderung der Gleichung für ideale Gase vornahm, van der Waals. Dieser stellte als Zustandsgleichung fur kohärente Gase in seiner berühmten Arbeit: Über die Kontinuität des gasförmigen und füssigen Zustandes.

$$\left(p - \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\vartheta \qquad (2)$$

auf, worin p, v, R, ϑ die obigen Bedeutungen haben, b als eine durch das Kernvolumen der Moleküle gegebene Größe ist, und $\frac{a}{v^2}$ als Kohäsionsdruck, d. h. als Größe, die die Anziehung der Moleküle der Substanz untereinander mißt, bestimmt ist.

Wenn auch diese Gleichung (2) einen kontinuierlichen Übergang vom gasförmigen zum flüssigen Zustande zeigt, so stimmt sie doch quantitativ mit vielen Beobachtungstatsachen nicht überein.

Es ist nun Herrn Dieterici auf Grund kinetischer Betrachtungen gelungen, für den Zustand der Substanz die Gleichung[1])

$$p = \frac{R\vartheta}{v - b} 1^{\frac{c\vartheta}{v}} \qquad (3)$$

worin c_ϑ eine noch zu bestimmende Temperaturfunktion ist, aufzustellen. Diese Gleichung zeigt wieder den kontinuierlichen Übergang vom gasförmigen zum flüssigen Zustande an, stimmt mit vielen Beobachtungstatsachen besser überein, als die van der Waalssche Gleichung, doch hat sie auch den Mangel, daß die sich aus ihr ergebende Größe für den Spannungskoeffizienten $\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v$ nicht mit der Beobachtung im Einklang steht.

---

[1]) C. Dieterici, Ann. d. Phys. 5, p. 51–88. 1901.

Wenn es sich nun darum handelt, eine Zustandsgleichung zu finden, die vollkommen mit den Beobachtungstatsachen übereinstimmt, so gibt es zwei Wege, entweder die van der Waalssche Gleichung durch empirische Zusatzglieder zu ergänzen, wie es Boltzmann, H. A. Lorentz, van der Waals selber und G. Jäger taten, oder einen ganz neuen Weg einzuschlagen. Der erste Weg führt zu einem empirischen Rechnen, dessen Basis wohl höchst zweifelhaft ist, und hierbei gehen auch die klaren mechanischen Vorstellungen, die in den van der Waalsschen Konstanten enthalten sind, verloren. Der zweite Weg zieht in Berücksichtigung die bekannte Gleichung der mechanischen Wärmetheorie

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta = \vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v - p^1) \qquad (4)$$

worin U die innere Energie der Substanz bedeutet. Diese Größe U ist durch den ersten Hauptsatz der Thermodynamik durch $dU = dQ - dA$ d. h. als Differenz der bei einer Änderung des Systems zuzuführenden Wärmemenge und der nach außen zu leistenden Arbeit bestimmt.

Aus Gleichung (4) geht hervor, daß, wenn die Energiegleichung einer Substanz gegeben ist, man wohl auch die Zustandsgleichung derselben bestimmen kann. Es ist nun zu vermuten, daß die Energiegleichung einer Substanz eine einfachere als die Zustandsgleichung sein wird. Auch weist schon Herr

[1]) M. Planck, Thermodynamik, p. 118.

Reinganum darauf hin, daß der vielleicht einzig mögliche Weg, das Problem der Zustandsgleichung zu lösen, durch die Berechnung der Ausdehnungswärme $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta$ gefunden werden könne.

Die Energiegleichung für die idealen Gase ist bekanntlich

$$U = c_v \vartheta + \text{konst.} \qquad (5)$$

worin c_v die spezifische Wärme des Gases bei konstantem Volumen, konstant, d. h. unabhängig vom Volumen und von der Temperatur ist. Es ist also die Gleichung (5) so zu einer Gleichung

$$U = F\ (v, \vartheta) \qquad (6)$$

zu ergänzen, daß sie nicht nur für den idealen Gaszustand, sondern auch für den Dampf- und flüssigen Zustand Gültigkeit besitzt.

Da man theoretisch apriori natürlich nicht irgend etwas bestimmtes über die innere Energie aussagen kann, so bleibt nichts anderes übrig, als an der Hand der Beobachtungen die Energieänderung bei konstanter Temperatur $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta$ und bei konstantem Volumen $\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v$ oder was dasselbe ist, die spezifische Wärme bei konstantem Volumen c_v zu berechnen und hieraus allgemeine Folgerungen für die Energiefunktion zu ziehen.

Auf Grund dieser Überlegungen hat Herr Dieterici zuerst ein Uv-Blatt für Wasser[1]) nach seinen

[1]) C. Dieterici, Ann. d. Phys. 16. 1905. p. 907–930.

Beobachtungen über die Flüssigkeitswärme des Wassers und denjenigen von Ramsay und Young über die Drucke des Wasserdampfes konstruiert, welches die Energieisothermen in der gleichen Weise zur Anschauung bringt, wie im (pv)-Blatt der Druck bei konstanter Temperatur als Funktion des Volumens dargestellt wird. Weiter hat Herr Kleiminger[1]) nach den Beobachtungen der Flüssigkeitswärme des Isopentans von Herrn Dieterici und nach denjenigen über die Drucke des Isopentans von Sydney Young die Energieisothermen des Isopentans berechnet.

Es liegen nun außer für Wasser H_2O und für Isopentan C_5H_{12} noch für Kohlensäure CO_2 die zur Berechnung der Energieisothermen notwendigen Daten vor, ja Kohlensäure ist vielleicht der vielseitigst untersuchte Stoff. Abgesehen von den berühmten älteren Beobachtungen von Faraday und Andrews, die schon von Clausius eingehend benutzt sind, liegen neuere Daten vor von [1]) Amagat, [2]) Cailletet et Mathias, [3]) Chappius, [4]) Susanna, [5]) Joly, [6]) Dieterici.

Auf Anregung von Herrn Professor Dieterici habe ich es mir nun zur Aufgabe gemacht, für die Temperaturen über 0^0 Celsius die Energieisothermen für Kohlensäure zu berechnen, um dadurch ein Bild von den Änderungen der Gesamtenergie sowohl mit der Temperatur, wie auch mit dem Volumen unter möglichster Benutzung des gesamten experimentellen Materials zu geben.

---

[1]) Kleiminger, Inauguraldissertation Rostock 1907.

Diese Untersuchungen werde ich in derselben Reihenfolge vornehmen, die Herr Dieterici bei der Berechnung der Energieisothermen des Wassers und Kleiminger bei der Darstellung der Energieisothermen des Isopentans benutzt haben.

Es sind also folgende Punkte zu untersuchen:

I. Die Energiesättigungskurve der Kohlensäure:
   a) Berechnung derselben aus spezifischer Wärme (im Sättigungszustand) und innerer Verdampfungswärme.
   b) Berechnung durch das Verhältnis der Verdampfungswärme zur äußeren Arbeit und eine dieses Verhältnis darstellende empirisch gefundene Formel.
   c) Darstellung und Schlüsse über den Verlauf und das Verhalten der Energiesättigungskurve.

II. Die Ausdehnungswärme $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta$ in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Volumen außerhalb des Sättigungsgebietes.

III. Die Integration der Ausdehnungswärme.
   a) Berechnung und Darstellung der Energieisothermen.
   b) Bestimmung der Werte für die spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen.
      1. unterhalb der kritischen Temperatur.
      2. oberhalb der kritischen Temperatur.

IV. Die theoretischen Folgerungen aus den nach den Beobachtungen berechneten U-Werten.

I.

Die Energiesättigungskurve der Kohlensäure.

Um die Energiesättigungskurve der Kohlensäure zu konstruieren, ist die Festsetzung eines Nullniveaus unbedingt notwendig. Als Nullniveau wählen wir die Energie der flüssigen Kohlensäure bei der Temperatur 0^0 Celsius. Hierdurch sind wir in den Stand gesetzt, mit Hülfe der Beobachtungen von Herrn Dieterici[1]) über die mittlere innere spezifische Wärme und der Angaben von Amagat[2]) über die Volumina dieser Substanz unter dem Sättigungsdruck den Überschuß der Energie über das festgesetzte Nullniveau für alle Temperaturen bis zur kritischen hin im Sättigungszustand der Flüssigkeit zu berechnen.

Die innere spezifische Wärme ist ja definiert durch

$$c_{1s} = \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_s,$$

wobei der Index s andeutet, daß wir es mit den Sättigungswerten der in Betracht kommenden Größen zu

---

[1]) C. Dieterici, Ann. d. Phys. 12, p. 154–185. 1903.

[2]) E. H. Amagat, Ann. d. Chim. et Phys. 29, p. 68—136. 1893; Phys. Revue 1, p. 22–28. 1892.

tun haben. Demnach drückt sich die Energie selber aus durch

$$U = \int_{273}^{\vartheta} c_i \cdot d\vartheta, \qquad (1)$$

indem die Grenzen in Übereinstimmung mit dem Nullniveau gewählt sind. Das Integral (1) ist ausführbar, denn c_i ist von Herrn Dieterici[1]) durch seinen Mittelwert c_{im} bestimmt. Mithin ergibt sich

$$U = c_{im}\, t \qquad (1')$$

in Worten: Die relative Energie, die eine Substanz bei irgend einer Temperatur in dem Sättigungszustand hat, ist durch das Produkt aus c_{im} und der Temperatur in Celsius-Graden bestimmt.

Ferner ist nun der Energieüberschuß des gesättigten Dampfzustandes über dem flüssigen Zustand gleich der inneren Verdampfungswärme, die wir mit ρ_t bezeichnen wollen. Demnach ist auch für das jeweilige Dampfvolumen die Energie definiert durch

$$U_2 = c_{im}\, t + \rho_t \qquad (2')$$

Die innere Verdampfungswärme ρ_t ist experimentell von Cailletet et Mathias und Chappuis bestimmt worden und läßt sich außerdem mit Hülfe der thermodynamischen Formeln

$$\rho = r - A = \vartheta \frac{dp_s}{d\vartheta} (v_2 - v_1) - p_s (v_2 - v_1) \text{ oder}$$

$$\rho = \left(\vartheta \frac{dp_s}{d\vartheta} - p_s\right) (v_2 - v_1)$$

[1]) C. Dieterici, Ann. d. Phys. 12, p. 154—185. 1903.

berechnen, denn sämtliche Größen dieser Gleichung – die Sättigungsvolumina v_2 und v_1, die Sättigungsdrucke p_s – sind von Amagat ermittelt worden.

Wir sind also imstande, sowohl für den flüssigen als auch für den dampfförmigen Ast der Sättigungszustände U als Funktion von v in je einer Kurve darzustellen. Beide Äste vereinigen sich aber im kritischen Zustande, da die kritischen Volumina beider Zustände gleich sind.

Diese so erhaltene Kurve nennen wir die Energiesättigungskurve, denn sie stellt uns ja die relative innere Energie dar, die die Kohlensäure bei jeder Temperatur innerhalb des betrachteten Temperaturgebietes unter den jeweiligen Sättigungsvoluminis besitzt.

Eine Zusammenstellung der sich aus den Gleichungen (1') und (2') ergebenden Werte für U_1 und U_2 gibt Tabelle I, v_1 und v_2 sind die von Amagat beobachteten Sättigungsvolumina. Die in Atmosphären beobachteten Drucke sind umgerechnet in Arbeitsmaaß und dieses wieder in Kalorien. Bei der Umrechnung sind als konstanten 1 Atm. $= 1033{,}33 \frac{gr}{cm^2}$ und 1 cal. $= 42740$ grcm benutzt.

Tabelle I: $U = F(v_s)$.

t^0 Celsius	v_1 in cm^3	U_1 in cal	v_2 in cm^3	U_2 in cal
0^0	1,094	0	10,417	47,65
5^0	1,126	2,55	8,772	46,73
10^0	1,168	5,5	7,519	46,51
15^0	1,229	8,91	6,329	45,36
20^0	1,306	12,56	5,262	43,61
25^0	1,422	16,88	4,167	41,36
28^0	1,532	20,02	3,547	39,89
30^0	1,672	22,80	2,994	36,52
$31{,}35^0$	2,155	26,65	2,155	26,65

Ehe wir aber dazu schreiten, die Sättigungskurve graphisch auf Grund der Zahlen der Tabelle I darzustellen, ist es wohl angebracht und wünschenswert, diese so gefundenen U_1 und U_2 Werte mit denen zu vergleichen, die wir auf einem anderen Wege erhalten; denn einmal kommen höchst wahrscheinlich Ungenauigkeiten der ρ_t Werte wegen der bei der Berechnung vorkommenden beträchtlichen Volumendifferenz $(v_2 - v_1)$ vor und die Darstellung der U-Werte läuft ferner Gefahr ungenau zu werden infolge des beträchtlichen Anwachsens der c_{im}-Werte in Nähe des kritischen Zustandes.

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik liefert uns als Gleichungen für die Verdampfungswärme einer Substanz $r = \vartheta \frac{dp_s}{d\vartheta} (v_2 - v_1)$ und für die hierbei von der Substanz geleistete Arbeit $A = p_s (v_2 - v_1)$, worin die Größen ϑ, p_s, v_2 und v_1 die schon erwähnten

Bedeutungen haben. Bildet man nun $\frac{r}{A}$, so würde dieser Quotient den reziproken Wert des Nutzeffektes – nach einer von Herrn Dieterici benutzten Bezeichnung – des isothermen Verdampfungsvorganges liefern. Es ist also

$$\frac{r}{A} = \frac{\vartheta}{p_s} \frac{dp_s}{d\vartheta} = \vartheta \frac{d \ln p_s}{d\vartheta}. \qquad (4)$$

Diese Gleichung gibt uns ein zweites Mittel, die Verdampfungswärme r zu bestimmen und aus r erhalten wir durch Subtraktion von A die innere Verdampfungswärme ρ; denn in der Gleichung (4) sind sowohl A als auch $\frac{d \ln p_s}{d\vartheta}$ bestimmbar und zwar können diese Werte durch Kurvenausgleichung mit einer ziemlich großen Genauigkeit ermittelt werden.

Doch würde die Berechnung nicht prinzipiell von der früher angeführten verschieden sein, wenn es nicht möglich wäre, für $\vartheta \frac{d \ln p_s}{d\vartheta}$ einen Ausdruck zu finden, der nur von der absoluten Temperatur abhängig ist.

Dies gelang Herrn Dieterici[1]) für Wasser. Er fand für den Nutzeffekt des isothermen Verdampfungsvorganges zwischen 150° C. und der kritischen Temperatur 365° C. die Beziehung

$$\frac{r}{A} = \frac{7{,}4\,\vartheta_k}{\vartheta} \text{ demnach } \vartheta^2 \frac{d \ln p_s}{d\vartheta} = 7{,}4\,\vartheta_k \qquad (5)$$

wo ϑ_k die kritische Temperatur des Wassers ist, und

[1]) C. Dieterici, Ann. d. Phys. 15, p. 860—864. 1904.

zwar steht diese Formel, wie Herr Dieterici nachweisen konnte, in keinem Widerspruch mit den Beziehungen, die den kritischen Zustand aller Substanzen charakterisieren.

Denn es gilt, wie Sydney Young nachgewiesen hat, für den kritischen Zustand aller normalen Substanzen

$$\frac{R\,\vartheta_k}{p_k\,v_k} = 3{,}7 \qquad (6)$$

oder in Worten: Im kritischen Zustand ist bei allen Stoffen das Volumen um das 3,7 fache kleiner, als bei einem idealen Gase unter denselben Druck und Temperaturverhältnissen, denn nach dem Boyle-Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetze ist $\frac{R\,\vartheta_k}{v_k\,p_k} = 1$.

Weiter ist von Herrn Dieterici für den kritischen Zustand aller Substanzen die Gleichung

$$\frac{R}{\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_k} = \frac{1}{2}\,v_k \qquad (7)$$

aufgestellt worden. Es ist also der Quotient aus der Gaskonstanten und dem Spannungskoeffizienten gleich dem halben Volumen im kritischen Zustand. Vergleicht man diese Bedingung mit der sich aus dem Gesetz für ideale Gase ergebenden $\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_k = \frac{R}{v_k}$, so ersieht man, daß der Spannungskoeffizient bei der kritischen Temperatur für kohärente Gase doppelt so groß ist, wie für ideale Gase.

Ferner hat schon Maxwell gezeigt, daß bei jeder Temperatur der mittlere Spannungskoeffizent, genommen zwischen den Sättigungsvolumina, gleich der Zunahme der Sättigungsspannung $\frac{dp_s}{d\vartheta}$ ist, woraus van der Waals für das kritische Volumen die Folgerung

$$\left(\frac{dp_s}{d\vartheta}\right)_{v = v_k} = \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{v = v_k} \text{zog.} \tag{8}$$

Diese drei für alle Substanzen gültigen Sätze gestatten uns, $\vartheta^2 \frac{d\,(\ln p_s)}{d\vartheta}$ im kritischen Zustand zu berechnen. Die Gleichung (8) in Verbindung mit (7) ergibt die Beziehung

$$\frac{R}{\left(\frac{dp_s}{d\vartheta}\right)_{v_k}} = {}^1/_2\, v_k \,. \tag{7'}$$

und diese Gleichung (7') endlich in Kombination mit (6)

$$\frac{R\,\vartheta_k}{2\,R} = {}^1/_2\,\frac{\vartheta_k}{p_k}\left(\frac{dp_s}{d\vartheta}\right)_k - {}^1{}_2\,\vartheta_k \frac{d \ln p_s}{d\vartheta} = 3{,}7$$
$$p_k \left(\frac{dp_s}{d\vartheta}\right)_{v_k}$$

Durch Multiplikation mit $2\,\vartheta_k$ geht diese Gleichung über in

$$\vartheta_k^2 \frac{d\,(\ln p_s)}{d\vartheta} = 7{,}4\,\vartheta_k \tag{8'}$$

wodurch man ersieht, daß die von Herrn Dieterici aufgestellte Formel (5) den Bedingungen für den kritischen Zustand vollkommen gerecht wird.

Es ist nun die Aufgabe zu untersuchen, ob diese für Wasser im Temperaturintervall $t = 150^0$ bis $t^0 - t_k = 365^0$ gültige Formel (5) auch mit den durch Beobachtung gefundenen Werten der von mir betrachteten Substanz Kohlensäure vereinbar ist. Es ist also festzustellen, ob der reziproke Nutzeffekt der CO_2 sich auch in der Form $\vartheta^2 \frac{d}{d\vartheta}(\ln p_s) - 7{,}4\ \vartheta_k = \text{konst.}$ darstellen läßt.

Eine Berechnung dieser Größe $\vartheta^2 \frac{d(\ln p_s)}{d\vartheta}$ zeigt, daß sie nicht konstant ist, und zwar nähert sie sich bei steigender Temperatur dem vorgeschriebenen konstanten Wert $7{,}4\ \vartheta_k = 2252{,}19$. Man kann also vermuten, daß der Nutzeffekt der Kohlensäure in einer nicht so einfachen Gleichung wie derjenige des Wassers darstellbar ist. Deshalb habe ich ein anderes Verfahren eingeschlagen, um den Nutzeffekt der Kohlensäure zu ermitteln. Hierbei benutze ich die Dupré-Rankinesche Dampfspannungsformel[1])

$$\log p_s = A - \frac{B}{\vartheta} - C \log \vartheta \qquad (9)$$

wo A, B und C Konstanten sind, die für jeden Stoff verschieden und infolgedessen jeder Substanz eigentümlich sind. Die Kontanten A, B und C sind von Bertrand bestimmt worden, der auf Grund der Dampfdruckbestimmungen von Regnault fand

$$A = 6{,}41443 \text{ mm Hg}, \quad B = 819{,}77, \quad C = -0{,}41861.$$

[1]) Juliusburger, Ann. d. Phys. 3, p. 618–659. 1900.

Da demnach die Werte A, B, C Sättigungsdrucke liefern, die nicht mit den Sättigungsdruckbestimmungen von Amagat in Einklang zu bringen sind, habe ich die Werte A, B, C mit Rücksicht auf die Dampfdruckbestimmungen von Amagat berechnet und gefunden.

$$A = -1{,}7562,\ B = 591{,}347,\ C = -2{,}23965.$$

Die Sättigungsdrucke der Kohlensäure lassen sich demnach durch die Gleichung

$$\log p_s = -1{,}7562 - \frac{591{,}347}{\vartheta} - 2{,}23965 \log \vartheta. \quad (10)$$

zusammengefaßt geben. Durch Differentiation ergibt sich nun

$$\frac{d \ln p_s}{d\vartheta} = \frac{B}{\vartheta^2} - \frac{C}{\vartheta} = \frac{2{,}30259 \cdot 591{,}347}{\vartheta^2} + \frac{2{,}23965}{\vartheta}$$

und mithin stellt sich der Nutzeffekt des isothermen Verdampfungsvorganges der Kohlensäure dar in der Form

$$\frac{r}{A} = \vartheta \frac{d \ln p_s}{d\vartheta} = \frac{2{,}30259 \cdot 591{,}347}{\vartheta} + 2{,}23965$$

$$= \frac{4{,}474\ \vartheta_k}{\vartheta} - 2{,}23965. \quad (11)$$

Es wird also der Nutzeffekt der Kohlensäure wie der des Wassers durch eine lineare Gleichung der reziproken reduzierten Temperatur $\tau = \frac{\vartheta}{\vartheta_k}$ dargestellt.

Mit Hülfe dieser Formel (11) sind wir imstande, den Nutzeffekt $\frac{r}{A}$ genau zu berechnen und somit auch die innere Verdampfungswärme zu finden. Allerdings ist

hierzu noch die Darstellung der Arbeitsgröße A, d. h. der von der Substanz geleisteten äußeren Arbeit bei der isothermen Verdampfung notwendig.

Wie wir früher schon erwähnt haben, geschieht die Berechnung derselben mit Hülfe der Gleichung $ps(v_2 - v_1) = A$. Die sich ergebenden Werte sind in der Tabelle II zusammengestellt, und die äußere Arbeit nimmt danach bei steigender Temperatur derart ab, daß sie für die kritische Temperatur Null wird. Weiter sind in der Tabelle die sich aus (11) ergebenden Werte für die totale Verdampfungswärme r enthalten. Beide Größen sind durch Kurvenzeichnung ausgeglichen, um größere Genauigkeit zu erzielen. Durch Subtraktion der Arbeitsgröße A von der totalen Verdampfungswärme r erhalten wir die in der Tabelle II unter „berechnet" verzeichneten Werte für die innere Verdampfungswärme ϱ, während unter „beobachtet" die aus (3) folgenden Größen für ϱ stehen. Ein Blick auf die Tabelle lehrt, daß sich die unter beobachtet und berechnet stehenden ϱ-Werte nur wenig von einander unterscheiden.

Vergleichen wir die in der Tabelle II stehenden Werte für die totale Verdampfungswärme mit den von Cailletet et Mathias[1]) experimentell bestimmten, so zeigt sich, daß die Abweichung beider von einander in der Nähe der kritischen Temperatur ziemlich bedeutend

[1]) Cailletet et Mathias, Jour. d. Phys. (5) 15. 1886, p. 549—564. Mathias, Ann. de Phys. et Chim (6) 21. 1890, p. 69—144.

ist. Für die totale Verdampfungswärme stellten Cailletet et Mathias die empirische Gleichung

$$r^2 = 118{,}485\,(31 - t) - 0{,}4707\,(31 - t)^2 \text{ auf.}$$

Tabelle II.

t^0 C	$A_{\text{in cal.}}$	$r_{\text{in cal.}}$	$\rho^{\text{cal.}}_{\text{ber.}}$	$\rho^{\text{cal.}}_{\text{beob.}}$	r n. Cailletet	r n. Formel	a
0	7,71	55,71	48,00	47,65	57,48	56,75	1,7363
5	7,38	51,88	44,50	44,18	54,25	52,55	1,7353
10	6,79	47,86	41,07	41,012	48,76	47,75	1,7343
15	6,16	42,94	36,78	36,448	42,40	42,13	1,7341
20	5,39	37,09	31,7	31,046	35,33	35,30	1,7278
25	4,20	28,57	24,37	24,476	26,89	26,34	1,6928
28	3,30	22,29	18,99	19,871			1,6724
30	2,26	15,23	12,97	13,719	11,60	10,86	1,6352
31,35	0	0	0	0			

Entgegen Cailletet et Mathias, deren Untersuchungen von Regnault und später von Chappuis[1]) gestützt wurden, bestimmte Sarrau auf Grund der Dichten von Amagat die totale Verdampfungswärme bei 0° C. experimentell zu 55,95 Kalorien, einer Größe, die mit unseren Berechnungen in Übereinstimmung ist.

Daß die sich aus der Gleichung für den reziproken Nutzeffekt ergebenden inneren Verdampfungswärmen eine ziemlich große Genauigkeit besitzen, zeigt auch noch folgende Betrachtung. Nach noch nicht

[1]) Chappuis, Ann. de Chim et de Phys. (16), 15. 1888, p. 514–515.

veröffentlichten Berechnungen von Herrn Dieterici besteht für viele Substanzen die Beziehung

$$\rho = a R \vartheta \ln \frac{v_2}{v_1}$$

wo a eine Konstante, R die Gaskonstante, ϑ die absolute Temperatur, v_1 und v_2 die Sättigungsvolumina sind. Diese Relation gibt nun

$$\frac{\rho}{R \vartheta \ln \frac{v_2}{v_1}} = a.$$

Eine mit Hülfe der soeben gefundenen inneren Verdampfungswärmen durchgeführte Berechnung von a müßte demnach für a einen konstanten Wert für alle Temperaturen ergeben. Die sich ergebenden Werte für a sind in der Tabelle II enthalten. Man ersieht aus den a-Werten, daß sie auch für Kohlensäure konstant, sind, denn die Abweichung dieser Größen von einander ist auf die schwierige und daher nicht ganz genaue Bestimmung der Sättigungsvolumina in der Nähe der kritischen Temperatur zurückzuführen. Diese Betrachtung liefert uns also auch einen Beweis für die Brauchbarkeit unserer Gleichung für den reziproken Nutzeffekt und demnach auch für die Genauigkeit der inneren Verdampfungswärmen.

Für die Darstellung der Energiesättigungskurve ist es weiter wegen des beträchtlichen Anwachsens der c_{im}-Werte in der Nähe der kritischen Temperatur zweckmäßig, die Werte $U_1 = c_{im} t$ in Abhängigkeit von der Temperatur durch Kurvenzeichnung auszu-

gleichen. Die so erhaltenen Werte für U_1, sowie die durch Addition von ρ erhaltenen U_2-Werte sind in der Tabelle III angegeben.

Tabelle III: $U_s = f(v_s)$.

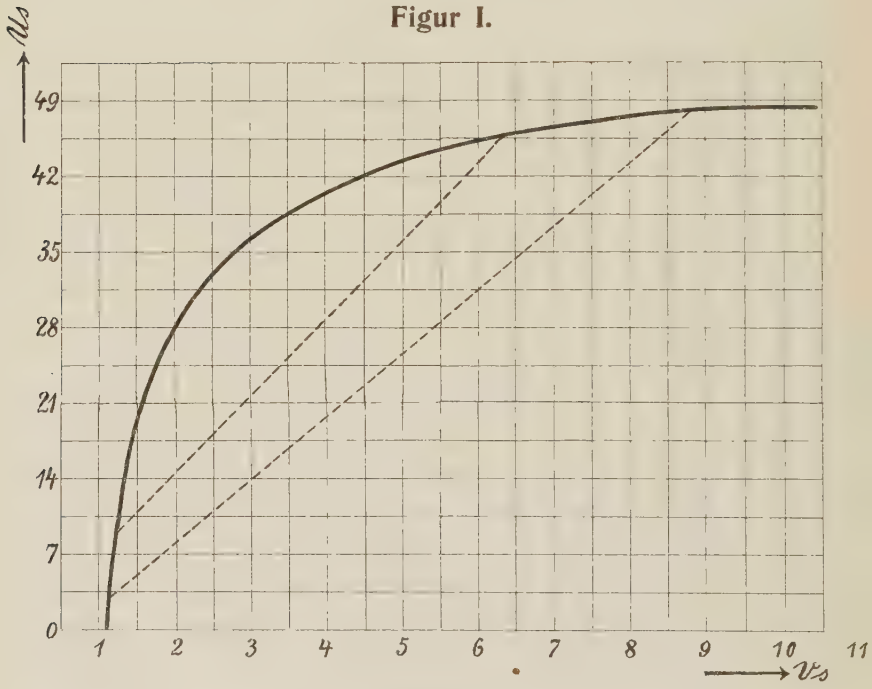
t^0 Celsius	v_2 in cm^3	v_1 in cm^3	U_1 in cal	U_2 in cal
0	10,417	1,094	0	48,00
5	8,772	1,126	2,5	47,50
10	7,519	1,168	5,5	46,57
15	6,329	1,229	8,91	45,69
20	5,262	1,306	12,42	44,12
25	4,167	1,422	16,90	41,27
28	3,547	1,532	20,10	39,09
30	2,994	1,672	23,38	36,35
31,35	2,155	2,155	29,5	29,50

Nachdem wir so zu möglichst genauen Werten von U_1 und U_2 gelangt sind, können wir mit Hülfe derselben die Energiesättigungskurve in einem Uv-Blatt graphisch darstellen. Ein Blick auf die Figur I lehrt, daß in der Flüssigkeitsphase die Energie bedeutend wächst. Das Anwachsen der Energie findet auch noch in der Phase des Dampfes statt, wenn auch in viel geringerem Maße. Ob ein Maximum der Energie wie es beim Wasser und Isopentan berechnet worden ist, vorhanden ist, läßt sich nicht ohne weiteres sagen, doch kann man die Tatsache, daß das Maximum der Energie nicht mit der kritischen Temperatur zusammen-

fällt, als eine Eigenschaft des Uv-Blattes ansehen. Die Energiepunkte gleicher Temperaturen im Sättigungszustand sind durch gestrichelte Linien mit einander verbunden.

Durch die in diesem Abschnitt ausgeführten Berechnungen haben wir also schon zwei Punkte für die Energieisothermen gefunden. Von diesen Punkten ausgehend, gelangt man weiter zur Darstellung der Energieisothermen im ungesättigten Zustand.

Figur I.



II.

Die Ausdehnungswärme $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta$

in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Volumen.

Nachdem wir im vorigen Abschnitt die innere Energie im Sättigungszustande bestimmt haben, wollen wir nun dazu übergehen, die Energiewerte für die Isothermen aus Druck, Volumen und Temperatur im ungesättigten Zustande zu ermitteln. Die Berechnung kann nur mittels der bereits erwähnten Formel der mechanischen Wärmetheorie

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta = \vartheta\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v - p \qquad (1)$$

– einer Gleichung, die uns die Änderung der inneren Energie mit dem Volumen bei konstanter Temperatur gibt — geschehen. Die Integration von (1) liefert die relativen U-Werte. Die Benutzung von (1) ist möglich, denn der bei jeder Temperatur herrschende Druck ist aus den Tabellen von Amagat[1]) zu entnehmen und ferner ist durch Differenzenbildung der Spannungskoeffizient $\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v$ bestimmbar. Die sich so ergebenden Werte für $\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v$ sind in der Tabelle IV enthalten.

---

[1]) E. H. Amagat, Ann. de Chim. et Phys. (6) 29. 1893, p. 68—136; Phys. Revue II, p. 33—43. 1892.

Die Spannungskoeffizienten sind nach dieser Tabelle in jeder Isochore nicht vollständig gleich, sondern nehmen stets mit steigender Temperatur ab. Beim kritischen Volumen $v_k = 2{,}155$ ist $\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v$ konstant, oder was dasselbe sagt $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \vartheta^2}\right) = 0$.

Was nun weiter die Abhängigkeit der $\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v$-Werte vom Volumen betrifft, so zeigt sich, daß alle Größen mit zunehmendem Volumen abnehmen.

Die sich nun weiter bei der Berechnung von $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta$ nach der Formel (1) ergebenden Werte sind in der Tabelle V enthalten.

Tabelle IV: $\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right) = F(v, \vartheta)\ \frac{\text{Atm}}{^0\text{C.}}$.

v_{cm^3}	0° C.	10° C.	20° C.	30° C.	32° C.	40° C.	60° C.	100° C.
12	0,225	0,220	0,215	0,210	0,209	0,205	0,195	0,175
11	0,245	0,240	0,234	0,226	0,224	0,220	0,210	0,190
10		0,282	0,274	0,268	0,266	0,260	0,246	0,218
9		0,310	0,302	0,295	0,293	0,283	0,272	0,245
8		0,363	0,375	0,349	0,348	0,343	0,324	0,294
7			0,405	0,397	0,395	0,388	0,370	0,335
6			0,491	0,481	0,479	0,471	0,451	0,411
5				0,646	0,642	0,630	0,600	0,558
4				0,802	0,800	0,790	0,766	0,718
3,5				1,000	0,996	0,980	0,940	0,860
3				2,360	1,233	1,220	1,188	1,124
2,5					1,455	1,444	1,420	1,372
2,155					1,733	1,733	1,733	1,733

Tabelle V: $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right) = F(v, \vartheta) \frac{cal}{cm^3}$.

v_{cm^3}	0° C.	10° C.	20° C.	30° C.	32° C.	40° C.	60° C.	100° C.
12	0,74	0,71	0,68	0,64	0,64	0,60	0,52	0,35
11	0,82	0,79	0,75	0,69	0,69	0,65	0.57	0,40
10		1,03	0,97	0,93	0,93	0,88	0,77	0,53
9		1,14	1,10	1,05	1,04	1,00	0,89	0,64
8		1,46	1,42	1,36	1,35	1,32	1,18	0,92
7			1,67	1,61	1,60	1,55	1,40	1,09
6			2,19	2,12	2,10	2,04	1,88	1,54
5				3,20	3,18	3,09	2,88	2,54
4				4,23	4,22	4,14	3,95	3,53
3,5				5,64	5,61	5,49	5,20	4,50
3				7,35	7,32	7,23	7,02	6,54
2,5					8,93	8,86	8,68	8,26
2,155					10,98	10,98	10,99	10,98

Um die Zuverlässigkeit der in Tabelle V angegebenen Werten von $\frac{\partial U}{\partial v}$ zu beurteilen, muß man folgendes bedenken: Die Berechnung von $\frac{\partial U}{\partial v}$ verlangt die Bildung von $\vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta} - p$; nun sind die in Tabelle IV angegebenen Werte von $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ durch Differenzenbildung der p-Werte nach den Beobachtungen von Amagat gewonnen. Es ist natürlich, daß die Differentialquotienten nur auf einige Prozente genau sein können. Diese Differenzen werden nun mit dem großen Faktor ϑ multipliziert und von dem so erhaltenen Wert der beobachtete Druck p

subtrahiert. Der auf diese Weise gewonnene Wert von $\frac{\partial U}{\partial v}$ muß also in dem Maße ungenauer sein, als der erste Term $\vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ größer ist, als die Differenz $\vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta} - p$. Im Durchschnitt wird man daher, wenn man den Differentialquotienten $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ auf etwa 2% unsicher annimmt, der berechneten Größe $\frac{\partial U}{\partial v}$ eine Unsicherheit von 5% zuschreiben müssen. Daher genügt es auch, die Werte von $\frac{\partial U}{\partial v}$ in Tabelle V auf zwei Stellen anzugeben.

Daß aber doch die Berechnung nicht weit von den wahren Werten abweichen kann, kann man noch auf folgende Weise dartun:

Für Kohlensäure ist nach Amagat

$$p_k = 72{,}9 \text{ Atm.}, \quad v_k = 2{,}155 \text{ cm}^3, \quad \vartheta_k = 304{,}35^0 \text{ C.}$$

und die Gaskonstante $R = \frac{84500}{44} \frac{\text{grcm}}{^0\text{C.}}$, woraus folgt, daß $\frac{R\,\vartheta_k}{p_k\,v_k} = 3{,}61$ ist oder daß die erste Youngsche Regel sehr nahezu erfüllt ist. Ebenso findet sich auch die zweite Regel $\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v = v_k = \frac{R}{\frac{1}{2} v_k}$ auf weniger als 1% genau nach Amagats Beobachtungen erfüllt.

Daher folgt

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_k = \left[\vartheta\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right) p\right]_k \frac{R\,\vartheta_k}{\frac{1}{2}\,v_k} - \frac{1}{3{,}61}\,\frac{R\,\vartheta_k}{v_k} = 1{,}723\,\frac{R\,\vartheta_k}{v_k}$$

In kalorisches Maß umgerechnet wird

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_k = 10{,}96\,\frac{\text{cal}}{\text{cm}^3}$$

und dieser nach den Youngschen Regeln berechnete Wert stimmt genau mit dem in der Tabelle V aus dem Spannungskoeffizienten berechneten Wert überein.

Bei Betrachtung der $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta$-Werte springen sofort zwei charakteristische Eigenschaften derselben in die Augen.

Die Vertikalspalten lehren, daß die Energieänderung mit größer werdenden Voluminis abnimmt, demnach ist also für das betrachtete Gebiet

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}\right)_\vartheta \text{ immer negativ.} \tag{2}$$

Die Horizontalreihen lassen erkennen, daß $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta$ bei steigender Temperatur abnimmt. Es muß demnach

$$\frac{\partial^2 U}{\partial v\,\partial \vartheta} \text{ immer negativ sein.} \tag{3}$$

Da nun U eine eindeutige Funktion der absoluten Temperatur ϑ und des Volumens v ist, so läßt sich (3) auch darstellen durch

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \vartheta \partial v} = \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right) = \frac{\partial c_v}{\partial v} \qquad (4)$$

d. h. die spezifische Wärme bei konstantem Volumen nimmt daher vom kritischen an mit wachsendem Volumen ab. Auf diese spezifische Wärme werden wir im zweiten Teil des nächsten Abschnittes noch zurückkommen, zunächst wollen wir nun durch Integration von $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta$ den Verlauf der Energieisothermen bestimmen.

III.

Die Energieisothermen der Kohlensäure und $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_v$ in Abhängigkeit von Volumen und Temperatur.

a) Die Energieisothermen.

Die Energieisothermen erhält man durch Integration der in Abschnitt II berechneten Ausdehnungswärmen $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta$. Die Ausführung der Integration geschieht durch mechanische Quadratur, und die sich ergebenden Werte sind in der Tabelle VI angegeben. Alle Größen sind in Kalorien berechnet und geben uns also die Energieänderung, die zwischen dem Volumen v und dem größten v = 12 cm^3 liegt. Aus dieser Tabelle geht schon hervor, daß die Energieisothermen auch bei größerer Entfernung vom Sättigungszustand nicht parallel laufen, sondern daß die oberen Isothermen dem idealen Gaszustand näher sind, als die unteren.

Die Tabelle VI liefert, wie schon erwähnt, die Energieänderung zwischen einem Volumen v und dem größten v = 12 cm^3, ferner läßt die Tabelle III die U_s-Werte der Substanz im Sättigungszustand erkennen. Um also für jede Temperatur die Energieisothermen, von denen zwei Punkte durch die U_s-Werte festgelegt

sind, in den ungesättigten Zustand verfolgen zu können, ist es notwendig, beide Tabellen zu kombinieren. Es ist also die Energieänderung zwischen dem Sättigungsvolumen für die entsprechende Temperatur und dem größten der Tabelle VI zu entnehmen, diese zu dem U_s-Werte zu addieren und von diesem so erhaltenen Energiewert aus die Energiegrößen für jedes Volumen zu berechnen.

Tabelle VI: $[U]_v^{12} = F(v, \vartheta)$ in cal.

v_{cm^3}	0° C.	10° C.	20° C.	30° C.	31,35°	40° C.	60° C.	100° C.
12	0	0	0	0	0	0	0	0
11	0,78	0,75	0,71	0,68	0,67	0,63	0,55	0,37
10,417	1,32	—	—	—	—	—	—	—
10		1,66	1,57	1,49	1,48	1,40	1,22	0,83
9		2,74	2,61	2,48	2,46	2,34	2,05	1,41
8		4,04	3,87	3,69	3,66	3,50	3,09	2,19
7,519		4,76	—	—	—	—	—	—
7			5,41	5,18	5,14	4,94	4,38	3,20
6			7,34	7,04	6,99	6,73	6,02	4,51
5,262			9,26	—	—	—	—	—
5				9,70	9,63	9,30	8,40	6,55
4				13,42	13,33	12,92	11,81	9,59
3,5				15,89	15,79	15,33	14,10	11,60
3				—	19,02	18,51	17.15	14,36
2,994				19,14	—	—	—	—
2,5					23,08	22,53	21,07	18,06
2,155					26,51	25,40	24,46	21,38

Es kommt hierbei natürlich nur der U_s-Wert in Betracht, der sich auf den dampfförmigen Zustand der

Substanz bezieht. Das Resultat der U-Werte enthält die Tabelle VII in den ersten fünf Spalten.

Eine Betrachtung dieser Tabelle lehrt, daß für die Isothermen unterhalb der kritischen Temperatur keine Energiewerte für das Zweiphasensystem durch Beobachtungen ermittelt sind, und daß es demnach auch nicht möglich ist, für Isothermen unterhalb der kritischen Temperatur den kontinuierlichen Übergang zwischen Gas und Flüssigkeit zu erkennen.

Oberhalb der kritischen Temperatur ist man aber in der Lage, diesen kontinuierlichen Übergang bei den

Tabelle VII: $U = F(v, \vartheta)$ cal.

v_{cm^3}	0° C.	10° C.	20° C.	30° C.	31,35°	40° C.	60° C.	100° C.
1,094	0	—	—	—	—	—	—	—
1,168	—	5,5	—	—	—	—	—	—
1,306	—	—	12,42	—	—	—	—	—
1,672	—	—	—	23,38	—	—	—	—
2,155				—	29,5	32,28	36,64	46,47
2,5				—	32,93	35,15	40,03	49,79
2,994				36,35	—	—	—	—
3				—	36,99	39,17	43,95	53,49
3,5				39,59	40,22	42,35	47,00	56,25
4				42,06	42,68	44,76	49,29	58,26
5				45,78	46,38	48,38	52,70	61,30
5,262			44,12	—	—	—	—	—
6			46,04	48,44	49,02	50,95	55,08	63,34
7			47,97	50,30	50,87	52,74	56,72	64,65
7,519		46,57	—	—	—	—	—	—
8		47,29	49,51	51,79	52,35	54,18	58,01	65,66
9		48,59	50,77	53,00	53,55	55,34	59,05	66,44
10		49,67	51,81	53,99	54,53	56,28	59,88	67,02
10,417	43,00	—	—	—	—	—	—	—
11	48,54	50,58	52,67	54,80	55,34	57,05	60,55	67,48
12	49,32	51,33	53,38	55,48	56,01	57,68	61,10	67,85

Isothermen zu beobachten, denn die Integralwerte erstrecken sich auf Volumina von 2,155 bis 12 cm^3. Trotzdem ist man aber nicht imstande, die Energieisothermenwerte für höhere Temperaturen genau so zu ermitteln, wie die für Temperaturen unterhalb der kritischen, denn in den Temperaturgebieten oberhalb der kritischen fehlen die U_s-Werte der Sättigungskurve, die ja erst die Darstellung der Energieisothermen in einem Uv-Blatt ermöglichten.

Bei der Berechnung der Energieisothermen für hohe Temperaturen muß man sich auf die Jolyschen[1]) Versuche mit dem Dampfkalorimeter über die spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen und hohen Temperaturen stützen.

Joly findet die Größe $c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v$ in verschiedenen Temperaturintervallen, demnach läßt sich durch Interpolation c_v für iedes Temperaturgebiet annähernd genau bestimmen. Wie schon früher erwähnt, stellt diese c_v-Größe die Energieänderung mit der Temperatur bei konstantem Volumen pro Grad Celsius dar. Duch Multiplikation dieser Größe mit einem Temperaturintervall z. B. 68,65 erhält man den Überschuß an Energie, den eine Isotherme 31,35 + 68,65 = 100° C. über die Isotherme 31,35° C. bei demselben Volumen z. B. v = 8 cm^3 hat. Mittels des Energiewertes für die kritische Temperatur beim Volumen v = 8 cm^3

[1]) Joly, Proceedings of the Royal Society of London (55) 1894, p. 390–393.

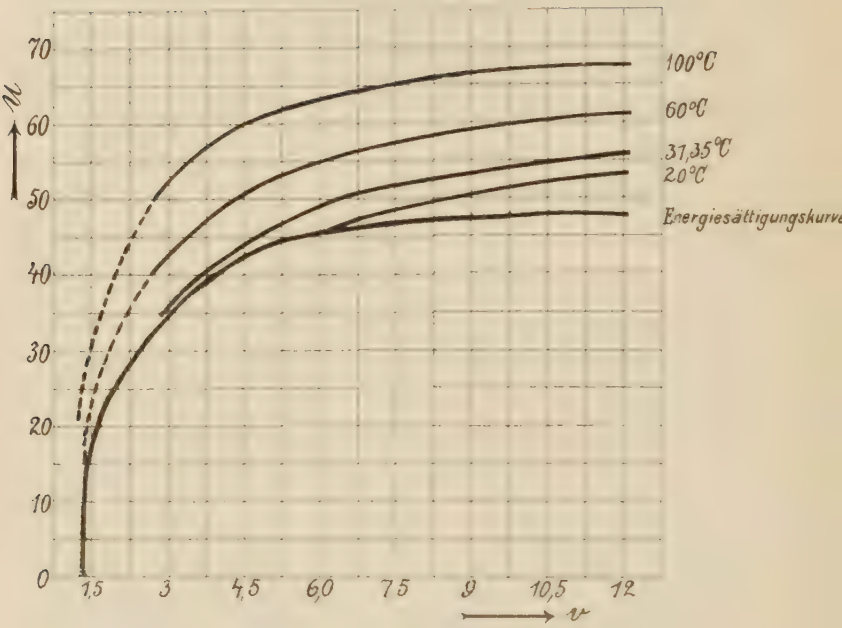
kann man nun den U-Wert der Isotherme 100° C. für das Volumen $v = 8$ cm³ finden und schließlich unter Zuhülfenahme der $[U]_v^{12}$ - Werte die Energiewerte für alle Volumina der Isotherme 100° C. Ebenso lassen sich die Energiewerte der Isothermen 40° und 60° C. ermitteln.

Diese so gefundenen U-Werte sind in den letzten drei Spalten der Tabelle VII enthalten und in der Figur II sind sämtliche Isothermen, sowohl die für Temperaturen oberhalb der kritischen als auch die für Temperaturen unterhalb der kritischen graphisch dargestellt.

Ein Blick auf die Figur lehrt, daß die Energieisothermen nicht parallel verlaufen, sondern daß sie in der Nähe des kritischen Volumens ihren größten Abstand von einander haben. Von diesem Punkt aus konvergieren die Energieisothermen bedeutend schneller nach der Flüssigkeitsphase als nach der Dampfphase. Für sehr große Volumina laufen die Energieisothermen parallel und horizontal, es ist also dann $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta = 0$.

Alle Energieisothermen springen von der Energiesättigungskurve mit einer Neigung heraus, die um so größer ist, je höher die Temperatur liegt. Die punktierten Kurvenstücke geben den ungefähren Verlauf der Energieisothermen im Zweiphasenzustand. Von der Energiesättigungskurve an nimmt die Energie der Isothermen sehr schnell ab.

Figur II.



b) $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_v$ in Abhängigkeit von Temperatur und Volumen.

Infolge der Darstellung der Energieisothermen sind wir imstande, die spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen $c_v \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v$ zu bestimmen. Diese c_v-Größen – in der Tabelle VIII zusammengestellt – werden durch Bildung der Differenzen der U-Werte längst der Horizontalreihen und Division durch die jeweiligen Temperaturintervalle gefunden. Die Bestimmung dieser so gefundenen Zahlen, die uns die

Tabelle VIII: $c_v = f(v, \vartheta)$.

v_{cm^3}	zw. 0° u. 10°	zw. 10° u. 20°	zw. 20° u. 30°	zw. 30° u. 40°	zw. 40° u. 60°	zw. 60° u. 100°
12	0,20	0,21	0,21	0,22	0,17	0,17
11	0,20	0,21	0,21	0,23	0,18	0,17
10		0,21	0,22	0,23	0,18	0,18
9		0,22	0,22	0,23	0,19	0,19
8		0,22	0,23	0,24	0,19	0,19
7			0,23	0,24	0,20	0,20
6			0,24	0,25	0,21	0,21
5				0,26	0,22	0,22
4				0,27	0,23	0,22
3,5				0.28	0,23	0,23
3				0,28	0,24	0,24
2,5					0,24	0,24
2,155						0,25

Änderung der inneren Energie mit der Temperatur geben, ist von ebenso großer Bedeutung wie die in Tabelle V enthaltenen $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_{\vartheta}$-Werte.

Bei Beurteilung der Zahlen der Tabelle VIII muß man bedenken, daß sie gewonnen sind aus der Differenz der U-Werte der Tabelle VII durch Division durch das Temperaturintervall. Nun können die U-Werte der Tabelle VII kaum auf ein bis zwei Prozent genau angesehen werden, weil sie entstanden sind aus der Superposition der $\frac{\partial U}{\partial v}$-Werte der Tabelle V zu den Werten der Energie in den Sättigungszuständen. Die Differenz der U-Werte bei gleichem

Volumen aber verschiedenen Temperaturen muß also in dem Maße ungenauer werden, als die Temperaturdifferenz klein ist. Man muß sich also begnügen, c_v auf zwei Stellen für die größeren Temperaturintervalle 0 bis 10°, 10 bis 20°, 20 bis 30°, 30 bis 40°, 40 bis 60°, 60 bis 100° zu bestimmen.

Trotz dieser Beschränkung tritt aus der Tabelle hervor, daß die c_v-Größen bei wachsendem Volumen und konstanter Temperatur abnehmen. Ferner zeigen die Horizontalreihen, daß die $\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v$-Werte mit steigender Temperatur bis zur kritischen wachsen und dann wieder abnehmen.

Was nun noch die c_v-Größen oberhalb der kritischen Temperatur betrifft, so ist noch zu erwähnen, daß diese auch mit denen übereinstimmen, die von Herrn Dieterici bestimmt sind. So fand Herr Dieterici c_v für $v = 2{,}977$ cm³ zwischen den Temperaturen 40,5 und 32° C. zu 0,281, während die c_v-Größe nach der Tabelle VIII für $v = 3$ cm³ zwischen 40 und 30° C. 0,28 ist.

Über die c_v-Größen kann man demnach mit Bestimmtheit aussagen, daß dieselben ihr Maximum bei der kritischen Temperatur haben, von wo aus ein Abfall sowohl bei steigender als auch bei fallender Temperatur stattfindet, und daß sie bei konstanter Temperatur mit wachsendem Volumen abnehmen.

Mathematisch drückt sich dies Resultat in folgenden Zeichen aus:

$$\frac{\delta^2 U}{\delta \vartheta^2} \text{ ist positiv für } \vartheta < \vartheta_k$$

$$\frac{\delta^2 U}{\delta \vartheta^2} \text{ ist negativ für } \vartheta > \vartheta_k$$

$$\frac{\delta^2 U}{\delta v \delta \vartheta} \text{ ist negativ für } v > v_k.$$

Diese Gleichungen charakterisieren demnach die spezifische Wärme der Kohlensäure bei konstantem Volumen. Die Frage, ob $\frac{\delta^2 U}{\delta v \delta \vartheta}$ für $v < v_k$ positiv ist, läßt sich auf Grund unserer Daten nicht beantworten.

IV.

Theoretische Folgerungen.

Nachdem wir in den vorigen Abschnitten zu einer möglichst genauen Berechnung und graphischen Darstellung der Energieisothermen auf Grund des uns zu Gebote stehenden Beobachtungsmaterials gelangt sind, wollen wir nun dazu übergehen, die sich aus dem Verlauf der Energieisothermen ergebenden Resultate zu diskutieren und hieran die vorhandenen Zustandsgleichungen zu prüfen.

Wie schon aus der Darstellung der Energieisothermen der Kohlensäure hervorgeht, weisen alle Isothermen bei konstanter Temperatur — sowohl oberhalb als auch unterhalb der kritischen — ein und dasselbe Verhalten in der Hinsicht auf, daß sie bei kleinem Volumen stark wachsen, daß aber die Zunahme der Energie beim Übergang zu größeren Voluminis abnimmt und schließlich Null wird, wodurch der Eintritt des idealen Gaszustandes angezeigt wird.

Diese Eigenschaft der Isothermen drückt sich mathematisch dadurch aus, daß die Ausdehnungswärme

$\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta$ stets positiv ist und bei sehr großem Volumen Null wird, so daß stets

$$\frac{\delta^2 U}{\delta v^2} \text{ negativ ist.} \qquad \text{(I)}$$

Da auch die von Herrn Dieterici für Wasser und die von Herrn Kleiminger für Isopentan berechneten Energieisothermen dasselbe Verhalten zeigen, so ist wohl anzunehmen, daß auch die Energieisothermen aller übrigen Stoffe dasselbe charakteristische Merkmal haben.

Betrachten wir ferner die Vertikalabstände der Energieisothermen, also die $\left(\frac{\delta U}{\delta \vartheta}\right)_v$-Werte oder spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen, so zeigt sich, obgleich man den berechneten c_v-Werten eine nicht zu große Genauigkeit zuschreiben kann, daß c_v bei großem Volumen stets einen kleinen Wert hat, daß c_v bei kleiner werdenden Volumen bedeutend wächst. Die kalorimetrischen Beobachtungen von Herrn Dieterici lehren uns aber, daß das Ansteigen der c_v-Größe bei kleinem Volumen bis zum kritischen anhält, daß also die c_v-Größe im kritischen Volumen demnach ihr Maximum erreicht hat, und daß sie dann bei noch kleiner werdenden Volumen wieder abnimmt.

Mathematisch drückt sich dies Resultat in folgenden Zeichen aus:

$$\frac{\delta^2 U}{\delta v \delta \vartheta} = \frac{\delta(c_v)}{\delta v} \begin{array}{l} \text{ist positiv für } v < v_k \\ \text{negativ für } v > v_k \end{array} \qquad \text{(II)}$$

Genau dasselbe Verhalten (II) finden wir auch bei den Energieisothermen des Wassers und des Isopentans.

Es ist nun unsere Aufgabe festzustellen, ob und in welchem Umfange die Zustandsgleichungen diesen Bedingungen (I) und (II) genügen.

Von den Zustandsgleichungen können wir bei diesen Untersuchungen von vorn herein die der idealen Gase $p = \frac{R\vartheta}{v}$ ausschalten, denn diese liefert bekanntlich $U =$ konst. und demnach auch $c_v =$ konst.

Die zuerst von van der Waals aufgestellte Gleichung, die einen kontinuierlichen Übergang vom gasförmigen zum flüssigen Zustande gibt,

$$p = \frac{R\vartheta}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

liefert

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta = \frac{a}{v^2}; \quad \frac{\partial^2 U}{\partial v^2} = -\frac{2a}{v^3}; \quad \frac{\partial^2 U}{\partial v \partial \vartheta} = 0.$$

Vergleichen wir diese sich aus der Zustandsgleichung von van der Waals ergebenden Gleichungen mit den Bedingungen I und II, so zeigt sich zwar, daß die Ausdehnungswärme selbst mit den Beobachtungen in Übereinstimmung ist, da sie ja mit größer werdenden Volumen abnimmt und bei sehr großem Volumen schließlich sich der Null nähert, daß aber doch ein prinzipieller Unterschied zwischen der sich aus den Beobachtungen und der sich aus der Zustandsgleichung ergebenden Ausdehnungswärme besteht, wenn man dazu übergeht, die Änderung der

Ausdehnungswärme mit der Temperatur zu betrachten. Diese Größe $\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial \vartheta}$ stellt also die Änderung der Ausdehnungswärme mit der Temperatur oder die Änderung der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen mit dem Volumen oder, wenn man durch die absolute Temperatur ϑ dividiert, die Änderung des Spannungskoeffizienten mit der Temperatur dar. Es ist also:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial \vartheta} = \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right) = \frac{\partial}{\partial v}(c_v) = \vartheta \frac{\partial^2 p}{\partial \vartheta^2}.$$

Nach der van der Waalsschen Gleichung müßten alle diese Größen den Wert Null haben. Es müßte also nach ihr $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta$ nur Volum und nicht auch Temperaturfunktion sein, d. h. die van der Waalssche Gleichung liefert Energieisothermen, die parallel nebeneinander verlaufen.

Über die c_v-Größe sagt die van der Waalssche Gleichung aus, daß sie unabhängig vom Volumen ist, und daß demnach die spezifische Wärme bei konstanter Temperatur für alle Volumina konstant ist, gleichgültig, ob dieselbe bei großem oder kleinem Volumen beobachtet wird. Weiter folgt aus $\vartheta \frac{\partial^2 p}{\partial \vartheta^2} = 0$, daß der Spannungskoeffizient bei festem Volumen für alle Temperaturen der gleiche ist.

Alle diese Folgerungen aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung stimmen mit der aus Beobachtungstatsachen abgeleiteten Bedingung II nicht überein, denn nach dieser Bedingung kann

$$\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial \vartheta} = \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right) = \frac{\partial}{\partial \vartheta}(c_v) = \vartheta \frac{\partial^2 p}{\partial \vartheta^2}$$

nur für das kritische Volumen ($v = v_k$) Null werden, für alle übrigen Volumina ist diese Größe teils positiv (bei $v < v_k$), teils negativ (bei $v > v_k$).

Die erweiterte Form der van der Waalsschen Gleichung

$$p = \frac{R\vartheta}{v - b} - \frac{a}{v^2} e^{\frac{\vartheta_k - \vartheta}{\vartheta_k}}$$

stimmt ebenfalls mit der unter II angegebenen Bedingung nicht überein. Nach dieser Gleichung ergibt sich für den Spannungskoeffizienten

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v = -\frac{a}{v^2 \vartheta_k} e^{\frac{\vartheta_k - \vartheta}{\vartheta_k}} + \frac{R}{v - b}$$

und demnach für die Ausdehnungswärme

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta = \vartheta\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v - p = \frac{a}{v^2} e^{\frac{\vartheta_k - \vartheta}{\vartheta_k}} \left\{\frac{\vartheta}{\vartheta_k} + 1\right\}$$

Diese Gleichung genügt der Bedingung I, da stets $\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}$ negativ ist. Differenziert man $\frac{\partial U}{\partial v}$ nach der Temperatur, so erhält man gleichfalls einen Ausdruck

$$\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial \vartheta} = -\frac{a}{v^2 \vartheta_k^2} e^{\frac{\vartheta_k - \vartheta}{\vartheta_k}},$$

der stets negativ ist, einerlei, welche Temperatur und welches Volumen man auch wählen mag. Es wird demnach die Bedingung II von der erweiterten van der Waalsschen Gleichung auch nicht erfüllt.

Nicht besser steht es mit der von Clausius aufgestellten Zustandsgleichung

$$p = \frac{R\vartheta}{v-b} - \frac{a}{\vartheta(v+\beta)^2},$$

denn auch diese führt auf negative Werte, sowohl für $\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}$ als auch $\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial \vartheta}$; es ist nämlich

$$\frac{\partial^2 U}{\partial v^2} = -\frac{2a}{\vartheta(v+\beta)^3}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial \vartheta} = -\frac{2a}{\vartheta^2(v+\beta)^2}$$

Wir bemerken also, daß auch die soeben betrachtete Gleichung, wie die van der Waalssche unserer Bedingung II nicht genügt.

Vor kurzem hat Herr Happel[1]) eine verallgemeinerte van der Waalssche Gleichung

$$p = R\vartheta f(v) - \frac{F(\vartheta)}{v^2} \text{ betrachtet.}$$

Herr Happel nimmt demnach den Kohäsionsdruck nur als Temperaturfunktion, das Kernvolumen nur als Volumfunktion an. Wir wollen nun auch noch diese Gleichung in Bezug auf unsere Bedingung I und II prüfen. Für die Ausdehnungswärme ergibt sich

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta = \vartheta\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v - p = \frac{F(\vartheta) - \vartheta F'(\vartheta)}{v^2} \qquad (1)$$

[1] Happel, Ann. d. Phys. 12, p. 374. 1906.

Da nun aber $F(\vartheta)$ und $F'(\vartheta)$ allgemeine und daher unbekannte Funktionen sind, ist es schwierig, zu untersuchen, ob $F(\vartheta) - \vartheta F'(\vartheta)$ positiv oder negativ ist. Aus den Berechnungen des Herrn Happel können wir wohl mit Sicherheit schließen, daß $F(\vartheta) - \vartheta F'(\vartheta)$ positiv ist. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich, daß

$$\frac{\partial^2 U}{\partial v^2} = -\frac{2}{v^3}(F(\vartheta) - \vartheta F'(\vartheta)) \text{ stets negativ}$$

ist, daß also unserer Bedingung I genügt wird.

Wie steht es nun aber mit der Bedingung II? Aus obiger Gleichung (1) ergibt sich

$$\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial \vartheta} = -\frac{\vartheta}{v^2} F''(\vartheta)$$

Allgemein läßt sich diese Gleichung wegen der unbekannten Funktion $F'(\vartheta)$ nicht untersuchen, doch kann man sie auf Grund unserer früheren Betrachtungen für unseren Stoff Kohlensäure prüfen.

Aus (1) folgt

$$v^2 \frac{\partial U}{\partial v} = F(\vartheta) - \vartheta F'(\vartheta)$$

Die rechte Seite dieser Gleichung ist nur Temperaturfunktion, und wir können demnach schreiben

$$v^2 \frac{\partial U}{\partial v} = \varphi(\vartheta) \qquad (2)$$

Tabelle IX: $v^2\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_\vartheta = \varphi(\vartheta)$ in cal.

v_{cm^3}	$t = 0^0$ C.	10^0 C.	30^0 C.	40^0 C.
12	106,56	102,24	92,16	86,40
10		103,00	93,00	88,00
8		93,44	87,04	84,48
6			76,32	73,44
5			80,00	77,25
4			67,68	66,24
3			65,15	65,07

Betrachten wir nun $v^2 \frac{\delta U}{\delta v}$ bei konstanter Temperatur, so müßte nach (2) $v^2 \frac{\delta U}{\delta v}$ konstant sein. Dies ist aber nach den auf Grund der Beobachtungen früher ausgeführten Berechnungen nicht der Fall, wie aus der Tabelle IX ersichtlich ist. Wenn man auch berücksichtigt, daß die vielleicht nicht ganz genauen $\frac{\delta U}{\delta v}$-Größen mit einem großen Faktor multipliziert sind, so kann man doch wohl sagen, daß die $v^2 \frac{\delta U}{\delta v}$-Größen mit größer werdenden Volumen wachsen. Wir können also folgern, daß $v^2 \frac{\delta U}{\delta v}$ nicht nur Temperatur, sondern auch Volumfunktion ist, und daß demnach die van der Waalssche Konstante a nicht nur Volum, sondern auch Temperaturfunktion ist.

Es ist nun noch zu erwähnen, daß von Kamerlingh Onnes[1]) auf Grund der Untersuchungen von Amagat

[1]) H. Kamerlingh Onnes, Kommun. Leiden Nr. 71. 74, 1901; Arch. Néerl. (12) 6, 874, 1901; Kuenen Wissenschaft 20, p. 209–211.

als Zustandsgleichung für die Stoffe Kohlensäure, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff

$$pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^6} + \frac{F}{v^8}$$

gefunden ist. Die Koeffizienten A, B — · · F nennt Kamerlingh Onnes Virialkoeffizienten, und sie sind Funktionen der Temperatur. Doch läßt sich diese Gleichung wie die ebenfalls komplizierten Gleichungen von Herrn Dieterici und von Herrn Reinganum nicht auf die Bedingungen (I) und (II) hin prüfen.

Da alle betrachteten Zustandsgleichungen unseren Bedingungen (I) und (II), wie wir gesehen haben, nicht genügen, ist es wohl angebracht, unabhängig von den bisherigen Theorien nach einer Zustandsgleichung auf Grund unserer energetischen Betrachtungen zu suchen. Als Ausgangspunkt dieser Untersuchungen dient die ursprüngliche van der Waalssche Gleichung

$$p = \frac{R\vartheta}{v-b} - \pi,$$

die für die Ausdehnungswärme den Ausdruck

$$\frac{\delta U}{\delta v} = \vartheta \frac{\delta p}{\delta \vartheta} - p = \pi + \vartheta \frac{\delta \pi}{\delta \vartheta}$$

liefert. Wenn es nun möglich wäre, eine Gleichung für $\frac{\delta U}{\delta v}$ oder für die Energie U selber zu finden, die sowohl mit den durch Beobachtungen gefundenen Werten als auch mit den Bedingungen I und II im Einklang ist, so hätte man eine partielle Differentialgleichung

zwischen der Ausdehnungswärme, die sowohl Volum als auch Temperaturfunktion ist, und dem Kohäsionsdruck. Es stößt aber, wie es scheint, auf noch unüberwindliche Schwierigkeiten eine Gleichung für die Energie bezw. die Ausdehnungswärme so aufzustellen, daß der an der Hand der Beobachtungsdaten gegebenen Berechnung genügt wird. Es sei hier zum Schluß nur dargelegt, worin diese Schwierigkeiten bestehen.

Im ersten Teil dieser Arbeit zeigte sich, daß für die innerere Verdampfungswärme ρ die Beziehung

$$\rho = a\,R\,\vartheta \ln \frac{v_2}{v_1} \tag{1}$$

tatsächlich zutrifft und da

$$\rho = U_2 - U_1 = \int_{v_1}^{v_2} \frac{\delta U}{\delta v}\,dv$$

ist und ebenso die rechte Seite der Gleichung

$$a\,R\,\vartheta \ln \frac{v_2}{v_1} = a\,R\,\vartheta \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v}$$

geschrieben werden kann, so spricht die für ρ gefundene Gleichung auch aus, daß in dem Zweiphasenzustand zwischen den beiden Sättigungsvolumen auch

$$\frac{\delta U}{\delta v} = c\,\frac{R\vartheta}{v} \tag{2}$$

ist. Diese Beziehung gilt, wie bemerkt, nur im Zweiphasenzustand. Man wird aber naturgemäß darauf

gelenkt, sie zum Ausgang weiterer Untersuchungen zu nehmen und zu untersuchen, ob eine gleich einfache Beziehung auch in dem Dampfraum außerhalb des Zweiphasengebiets Gültigkeit hat.

Wenn dies der Fall wäre, müßte für jede Isotherme der Ausdruck

$$v \frac{\partial U}{\partial v} = c R \vartheta = \text{konstant}$$

sein. Ein Blick auf die Tabelle V zeigt aber, daß in jeder Isotherme also in den Vertikalspalten der Tabelle V durchaus nicht das Produkt aus Volumen in die angegebenen Werte für $\frac{\partial U}{\partial v}$ konstant ist, sondern daß dieses Produkt bei wachsendem v beträchtlich abnimmt.

Man könnte nun weiter suchen die Beziehung (2) so zu erweitern, daß sie sich den Beobachtungen anpaßt, also allgemein

$$\frac{\partial U}{\partial v} = c \cdot \frac{R\vartheta}{v} - f(v, \vartheta)$$

zu setzen, wobei denn $f(v, \vartheta)$ so zu wählen wäre, daß sie für die Sättigungsvolumina gleiche Werte annimmt, und also bei der Integration zwischen v_1 und v_2 herausfällt.

Es ist mir aber in keiner Weise möglich gewesen, hier zu einem durchgreifenden Resultat zu kommen. Ich beschränke mich daher darauf, zum Schluß die wichtigsten Resultate der angeführten Berechnung zusammenzustellen.

Die Berechnung der Energieisothermen nach den Beobachtungen Amagats zeigt, daß die Kohlensäure genau ein ähnliches Verhalten zeigt, wie das von Herrn Kleiminger berechnete Isopentan. Die Kurven, welche die innere Energie der Kohlensäure darstellen, ähneln logarithmischen Kurven, lassen sich aber nicht einfach als solche berechnen. Die aus der Differenz der U-Kurven gewonnenen Werte von c_v zeigen, daß diese Größe ebenso wie bei Isopentan beim kritischen Volumen ein Maximum hat. Dieses Ergebnis ist sowohl qualitativ, wie auch quantitativ mit den direkten Beobachtungen von Herrn Dieterici[1]) im Einklang und ist deshalb von besonderem Interesse, weil diese Beobachtungen von Herrn E. Mathias[2]) in Zweifel gezogen werden.

---

[1]) C. Dieterici, Ann. d. Phys. 12, 1903. p. 173.

[2]) E. Mathias, Journ. d. Phys. 4. III, 1904, p. 939–946.

Lebenslauf.

Ich Walter Schütt, Sohn des Bäckermeisters Heinrich Schütt, wurde zu Krakow in Mecklenburg am 14. Juli 1885 geboren. Meinen ersten Unterricht erhielt ich in der Privatschule meiner Vaterstadt, besuchte dann von Ostern 1895 bis Ostern 1904 das Realgymnasium zu Güstrow. Ich verließ diese Anstalt mit dem Zeugnis der Reife, um Mathematik und Naturwissenschaften zu studieren. Im Sommersemester 1904 bezog ich die Universität Marburg, seit dem Wintersemester 1904—1905 setzte ich meine Studien auf der Landesuniversität Rostock fort und bin am 18. Februar 1908 cum laude zum Dr. phil. promoviert.

Zum Schluß freue ich mich, Gelegenheit zu haben, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Dieterici, der mir nicht nur während seiner Tätigkeit in Rostock, sondern auch in Kiel während der Arbeit in reichem Maße Anregung zuteil werden ließ, meinen herzlichsten Dank aussprechen zu dürfen. Auch bin ich Herrn Professor Dr. Weber für freundliche Übernahme des Referats und für einige Ratschläge zu aufrichtigem Danke verpflichtet.